

Family list

1 family member for:

JP2003059940

Derived from 1 application.

- 1 SUBSTRATE FOR MICROFABRICATION, PRODUCTION METHOD THEREFOR AND IMAGE-SHAPED THIN FILM FORMING METHOD**
Publication info: **JP2003059940 A** - 2003-02-28

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Best Available Copy

**SUBSTRATE FOR MICROFABRICATION, PRODUCTION METHOD THEREFOR
AND IMAGE-SHAPED THIN FILM FORMING METHOD**

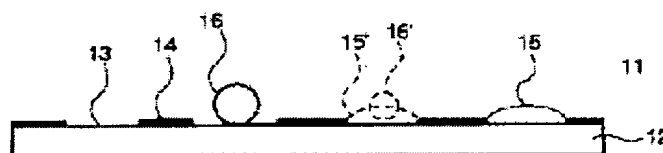
Patent number: JP2003059940
Publication date: 2003-02-28
Inventor: NAKAYAMA TAKAO
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: *B41J2/01; H01L21/288; H01L21/3205; H01L21/336; H01L29/786; B41J2/01; H01L21/02; H01L29/66; (IPC1-7): B41J2/01; H01L21/336; H01L21/288; H01L21/3205; H01L29/786*
- european:
Application number: JP20010240760 20010808
Priority number(s): JP20010240760 20010808

Report a data error here

Abstract of JP2003059940

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a substrate for producing the micro element of a semiconductor device, integrated circuit or device for image display easily at low cost without applying patterning by photolithography when producing the micro element, a production method for the same substrate and an image-shaped thin film forming method using the same substrate.

SOLUTION: In the substrate for microfabrication and the image-shaped thin film forming method using the same substrate, the surface of an original plate 12 having a material that can be made hydrophilic by being irradiated with active light or impressing heat on the surface thereof in the form of pattern or inverted pattern, so that a polarity distribution pattern 13 can be formed by arraying micro areas hydrophilic to a prescribed fluid 16 while surrounding each of such areas with non-hydrophilic areas non-hydrophilic to the fluid. Then, the hydrophilic area can accept the fluid.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-59940

(P 2 0 0 3 - 5 9 9 4 0 A)

(43) 公開日 平成15年2月28日(2003.2.28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/336		H01L 21/288	Z 2C056
21/288		29/78	616 K 4M104
21/3205		21/88	B 5F033
29/786		29/78	626 C 5F110
// B41J 2/01		B41J 3/04	101 Z
		審査請求 未請求 請求項の数 8	O L (全16頁)

(21) 出願番号 特願2001-240760(P 2001-240760)

(22) 出願日 平成13年8月8日(2001.8.8)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中山 隆雄

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

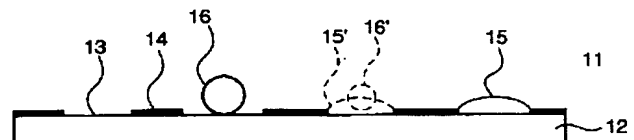
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ミクロファブリケーション用基板、その製造方法および像状薄膜形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 微細素子の製作に際してフォトリソグラフィによるパターニングを施すことなく、低コストで簡易に半導体素子、集積回路、画像ディスプレイ用デバイス等の微細素子を作製するための基板、該基板の作製方法、及び該基板を用いる像状薄膜形成方法を提示すること。

【解決手段】 活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する材料を表面に有する原板12上にパターン状又は逆パターン状の活性光照射又は熱印加を行って親水性化することによって、所定の流動体16に対して親和性のある微小領域が前記流動体に対して親和性のない非親和性領域に囲まれて配列してなる極性分布パターン13を形成させて、該親和性領域が該流動体を受容可能としたことを特徴とするミクロファブリケーション用基板及びその基板を用いる像状薄膜形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する材料を表面に有する原板上にパターン状又は逆パターン状の活性光照射又は熱印加を行って親水性化することによって、所定の流動体に対して親和性のある微小領域が前記流動体に対して親和性のない非親和性領域に囲まれて配列してなるパターンを形成させて、該親和性領域が該流動体を受容可能としたことを特徴とするマイクロファブリケーション用基板。

【請求項 2】 所定の流動体に対して親和性のある微小領域の水に対する接触角と該微小領域に接する非親和性領域の水に対する接触角の差が少なくとも 20 度であることを特徴とする請求項 1 に記載の光極性変化を示す材料で表面処理されたマイクロファブリケーション用基板。

【請求項 3】 基板の上に表面処理される光極性変化を示す材料が、 TiO_x 、 $R TiO_x$ (R はアルカリ土類金属原子)、 $AB_{1-x}C_xD_{1-x}E_xO_y$ (A は水素原子またはアルカリ金属原子、 B はアルカリ土類金属原子または鉛原子、 C は希土類原子、 D は周期律表の 5 A 族元素に属する金属原子、 E は同じく 4 A 族元素に属する金属原子、 x は 0 ~ 2 の任意の数値を表す)、 SnO_x 、 BiO_x 、 SiO_x 、 GeO_x 、 AlO_x 、 ZnO 、および FeO_y (y は 1.0 ~ 1.5) から選ばれる金属酸化物の少なくとも 1 つによって構成されていることを特徴とする請求項 1 および 2 に記載の基板。

【請求項 4】 所定の流動体に対して親和性のある微小領域を基板表面に形成する前に、該表面が疎水化処理されていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のマイクロファブリケーション用基板。

【請求項 5】 活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する材料を表面に有する原板上にパターン状又は逆パターン状の活性光照射又は熱印加を行って親水性化することによって、所定の流動体に対して親和性のある微小領域が前記流動体に対して親和性のない非親和性領域に囲まれて配列してなるパターンを形成させるマイクロファブリケーション用基板の製造方法であって、該活性光の照射又は熱の印加が、光源と該基板との間にフォトマスクを介してなされる活性光の照射、レーザー光の間歇発光による走査露光、熱ヘッドの走査による熱の印加及び光熱変換性の輻射線の照射のいずれかによって行われることを特徴とするマイクロファブリケーション用基板の製造方法。

【請求項 6】 前記所定の流動体が親水性であって、活性光の照射又は熱の印加がなされた領域が所定の流動体に対して親和性のある微小領域を形成することを特徴とする請求項 5 に記載のマイクロファブリケーション用基板の製造方法。

【請求項 7】 前記所定の流動体が疎水性であって、活性光の照射又は熱の印加がなされた領域が、所定の流動体に対して親和性のある微小領域を取り囲む親水性領域

を形成することを特徴とする請求項 5 に記載のマイクロファブリケーション用基板の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のマイクロファブリケーション用基板に像状薄膜を形成する像状薄膜形成方法であって、所定の流動体の液滴を吐出可能に設けられたインクジェット式記録ヘッドを該基板上で相対移動させながら、該インクジェット式記録ヘッドのノズル穴から該流動体の液滴を吐出させて描画を行なうことにより、該基板上に該流動体の像状薄膜を形成させることを特徴とする像状薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体素子、集積回路、画像ディスプレイ用デバイス等の微細素子の製作に代表されるマイクロファブリケーションに用いる基板、その製造方法、及びその基板上の像状薄膜形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在半導体素子等の微細素子が、種々の応用分野に広く用いられている。例えば、平面ディスプレイの代表格である液晶ディスプレイ (LCD) をはじめ、有機 EL ディスプレイ (OLED)、電気泳動ディスプレイなどの各種電子画像ディスプレイは、薄膜トランジスタ素子 (以後 TFT とともいう) などの半導体デバイスが画像の取りこみ、操作、出力を演じている。LCD と OLED の駆動にはアクティブマトリックス (AM) 駆動が主流技術であり、高画質が得られているのは周知のとおりである。また電気泳動ディスプレイにおいても AM 駆動法ディスプレイが最近発表され、精細な画像が得られている。AM 駆動法は各画素にトランジスタとキャパシターを配置して、特定の画素の選択性を高め、画像を一定期間保持する機能を持つ。

【0003】 現在半導体素子等の微細素子のマイクロファブリケーション、例えば TFT の製造、には、真空装置内での蒸着やスパッタリング手法によって素子の構成部材の薄膜を形成させ、それをフォトリソグラフィ法でパターンニングして素子を作製している。装置類はクリーンルーム内におかれ、作業もその中で行われる。結果として、工場の設立には多額の投資が必要になり、材料やエネルギー効率は必ずしも高くなく、これら半導体デバイスの高コスト要因となっている。従って、今後の表示体産業あるいは環境問題を考えた場合、半導体デバイス類の製造時の製造エネルギー・材料をいかに低減し、低コスト化するかは緊急の課題となっている。

【0004】 この課題に対処して、従来の薄膜製造プロセスに替わり、液体材料をインクジェットプリンティングやコンタクトプリンティングの手法を用いてダイレクトにパターンニングする新しい薄膜形成プロセスが試みられていて、従来の薄膜製造プロセスに比べて使用材料と使用エネルギーを低減できることが示されている。例え

ば、有機ELの画素形成にインクジェットプリンティングを適用するために、高分子系有機EL材料をインク化し、基板表面をインク受容性にして、該EL材料を用いてインクジェット描画を行なうことによって精度が1ミクロンオーダーのアライメントが可能なインクジェットによるOLEDの製造が提案されている（特開平10-012377号公報）。

【0005】また、TFTの製作に関して、まず基板上にポリイミド（PI）などのセパレータをフォトリソ法で形成しておき、このセパレータによってインク液の広がりを抑止しながら、導電性インクを用いてインクジェット方式で描画することによってソース電極とドレイン電極を形成し、次いで半導体層と絶縁層をスピコート法で形成し、最後にゲートをインクジェット法で描画することによってTFTを常圧・常温の空气中で簡易に作製できる方法も提示されている（高分子学会、印刷・情報記録・表示研究会講座講演要旨集1頁，2001年2月22-23日）。

【0006】これらの技術は、インクジェット描画方式を利用することによって、TFTなどの電子デバイスのマイクロファブリケーションが低コストかつ簡易化できることを具体的に示しているが、なお描画に先だってプラズマ処理を施したり、依然として多少のフォトリソ技法によるパターンニングを行なうなどの操作が必要であり、これらの操作による素子の汚れリスクもあって、簡易化と低コスト化を含む更なる改良が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記した背景に基づくものであり、マイクロファブリケーションすなわち半導体素子、集積回路、画像ディスプレイ用デバイス等の微細素子の製作に際してフォトリソグラフィによるパターンニングを施すことなく、低コストで簡易に微細素子を作製する方法を提示することである。具体的には、そのための基板、該基板の作製方法、及び該基板を用いる像状薄膜形成方法を提示することである。例えばTFTの作成を例として説明すれば、従来のように真空装置内でデバイス材料の薄膜を形成させたり、それをフォトリソグラフィ法でパターンニング後、現像し、エッチングするなどの工程を廃止し、極めて安価で生産性の高い製作方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的に対して基板の極性変化を利用した像状薄膜形成方法の半導体素子及びその基板作製への適用可能性を鋭意検討した結果、新たな像状薄膜形成方法の着想を得て、それに基づいて下記の本発明に到達した。すなわち、本発明は下記のとおりである。

【0009】1. 活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する材料を表面に有する原板上にパターン状又は逆パターン状の活性光照射又は熱印加を行って親水性化

することによって、所定の流動体に対して親和性のある微小領域が前記流動体に対して親和性のない非親和性領域に囲まれて配列してなるパターンを形成させて、該親和性領域が該流動体を受容可能としたことを特徴とするマイクロファブリケーション用基板。ここで、パターン状とは、形成させるべきパターンの領域に活性光照射又は熱印加を行うことであって、逆パターン状とは、形成させるべきパターンの領域を除いた領域に活性光照射又は熱印加を行うことを意味する。

10 【0010】2. 所定の流動体に対して親和性のある微小領域の水に対する接触角と該微小領域に接する非親和性領域の水に対する接触角の差が少なくとも20度であることを特徴とする上記1に記載の光極性変化を示す材料で表面処理されたマイクロファブリケーション用基板。

【0011】3. 基板の上に表面処理される光極性変化を示す材料が、 TiO_x 、 $RTiO_x$ （Rはアルカリ土類金属原子）、 $AB_{1-x}C_xD_{1-x}E_xO_3$ （Aは水素原子またはアルカリ金属原子、Bはアルカリ土類金属原子または鉛原子、Cは希土類原子、Dは周期律表の5A族元素に属する金属原子、Eは同じく4A族元素に属する金属原子、xは0～2の任意の数値を表す）、 SnO_x 、 Bi_xO_3 、 SiO_x 、 GeO_x 、 Al_xO_3 、 ZnO 、および FeO_y （yは1.0～1.5）から選ばれる金属酸化物の少なくとも1つによって構成されていることを特徴とする上記1および2に記載の基板。

【0012】4. 所定の流動体に対して親和性のある微小領域を原板表面に形成する前に、該表面が疎水化処理されていることを特徴とする上記1～3のいずれか1項に記載のマイクロファブリケーション用基板。

30 【0013】5. 活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する材料を表面に有する原板上にパターン状又は逆パターン状の活性光照射又は熱印加を行って親水性化することによって、所定の流動体に対して親和性のある微小領域が前記流動体に対して親和性のない非親和性領域に囲まれて配列してなるパターンを形成させるマイクロファブリケーション用基板の製造方法において、該活性光の照射又は熱の印加が、光源と該原板との間にフォトマスクを介してなされる活性光の照射、レーザー光の間歇発光による走査露光、熱ヘッドの走査による熱の印加及び光熱変換性の輻射線の照射のいずれかによって行われることを特徴とするマイクロファブリケーション用基板の製造方法。

【0014】6. 前記所定の流動体が親水性であって、活性光の照射又は熱の印加がなされた領域が所定の流動体に対して親和性のある微小領域を形成することを特徴とする上記5に記載のマイクロファブリケーション用基板の製造方法。

50 【0015】7. 前記所定の流動体が疎水性であって、活性光の照射又は熱の印加がなされた領域が、所定の流動体に対して親和性のある微小領域を取り囲む親水性領

域を形成することを特徴とする上記5に記載のマイクロファブリケーション用基板の製造方法。

【0016】8. 請求項1~4のいずれか1項に記載のマイクロファブリケーション用基板に像状薄膜を形成する像状薄膜形成方法であって、所定の流動体の液滴を吐出可能に設けられたインクジェット式記録ヘッドを該基板上で相対移動させながら、該インクジェット式記録ヘッドのノズル穴から該流動体の液滴を吐出させて描画を行なうことにより、該基板上に該流動体の像状薄膜を形成させることを特徴とする像状薄膜形成方法。

【0017】

【発明の実施の形態】1. 極性パターン形成方法

本発明は、インクジェット方式で吐出された基板上の液滴が基板状の極性パターンの境界を越えて広がるができないことに基づいているので、はじめに、この現象と本発明とのつながりを含めて、極性パターンの形成方法から説明する。なお、以下の本発明の詳細の説明には、TFTの作製を例にして記述することが多いが、本発明はTFTの作製に限定されるものではない。

【0018】本発明者は、活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する材料を表面に有する原板上に、活性光でパターン状に露光して親水性領域を形成させた後、親水性インク流体の液滴を活性光照射領域にインクジェット法によって吐出させると、驚くべきことに、付着した水性インク流体は表面張力により親和性領域（照射領域）には容易に広がるが、隔壁物質がないにもかかわらずインクに非親和性の領域（非照射領域）には拡がることができず、露光パターンに応じた精細なインク画像（インク流体の薄膜）が形成されることを見出し、この発見に基づいて本発明に到達した。

【0019】この現象と本発明の形態を、図1によって説明する。図1は、本発明のマイクロファブリケーション用基板に活性光の照射と親水性インク流体の吐出を行なって基板上にインク流体の薄膜を設ける状況を示す説明図である。図1において、基板11は、表面が光又は熱の作用（以下光照射の場合で説明を行なうが、熱の作用の場合も同じである）によって親水性となる層を担持した原板12に極性変化パターンが施された構成となっている。図の左端では、光照射によって親水性となった照射領域13と光照射を受けず疎水性のままの周辺領域（非照射領域）14からなる基板11の表面を示している。その右には照射領域13に親水性インク流体の液滴16が吐出された状態を示し、さらにその右には、液滴16が消滅して親水性インク流体が照射領域に広がって液膜15を形成していく途中の状況を液滴点線16'と液膜点線15'で示した。さらにその右は、親水性領域全面にインク流体の液膜15が形成されてインク液のパターンを構成したことを示している。液膜15のパターンの辺縁、すなわち液膜領域と周辺の疎水性領域14との境界では液の広がり疎水性の障壁のために抑止され、液

にじみや隣接セルとの交じり合いが起こらないので、精度の高いパターンが作製される。このとき、液滴16が吐出される位置が照射領域内で多少変位しても周辺領域14の疎水性の障壁が強固であるために液滴から広がった液膜は照射領域内にとどまるので、正確なパターンの寸法、形状精度が維持される。

【0020】また、パターン形成用材料を含んだインク流体が疎水性の場合には、活性光の照射が逆パターン状に行なわれて、インクジェットによる描画は、非照射領域にパターン状に行なわれる。ここで、インク流体が、例えばTFTの薄膜成分の組成物であれば、基板上にフォトリソグラフィを用いずに薄膜パターンが形成される。インク流体中のパターン形成成分を変更することによって有機、無機の各種半導体、有機、無機の各種絶縁体、金属薄膜や有機導電体膜などの像状薄膜を形成することも可能となる。

【0021】ここで、パターン露光を行なった後、インクジェット描画を行なうことなく、単にインク液中に浸漬してもインクに親和性の領域にインクが付着して一見同様な結果が得られる。しかしながら、TFTのように微細な部分に特性の異なる材料を規則正しく配列させるには、浸漬方法でははじめ着いたパターン状画像が2度目の浸漬の際に剥がれ落ちたり、混じり合ったりして微細な異種材料によるパターンを形成することが困難である。その点、図1で説明した上記の方法では、親和性パターンを露光によって形成後、親和性パターンの希望する場所に、インクジェットによってインク流体を付与することができる。このパターン露光とインクジェットによる組み合わせは性能確保と簡便で少量の材料で目的を達成できることから非常に有利である。

【0022】次に、図1で説明した活性光照射とインクジェット描画を組み合わせることで精細なインク付着が可能となる現象を利用してマイクロファブリケーションが可能であることを、例えばTFTが極めて簡単に、しかも高性能に作成することが可能となることを図2と3を用いてさらに説明する。図2は、フォトリソグラフィ手段を利用した公知のTFTの形成方法の説明図であり、図3はフォトリソグラフィによらずに簡単にパターンを形成させる本発明を示す説明図である。図2において、基板12上には、隔壁27が設けられ、隔壁の間を埋めるようにドレイン電極22とソース電極23が公知のマイクロファブリケーション手法で設けられる。ドレイン電極22とソース電極23を設ける手法としては、例えば、インクジェット法により電極成分を含んだ流体をインクとして描画を行なう方法であってもよい。ドレイン電極22とソース電極23が基板12上に設けられたのち、隔壁27は除去され、半導体層（あるいは液晶層）24とその上に絶縁層25が順次スピコートされ、さらにその上にゲート電極26が施されてTFTが作られる。

【0023】図3は、本発明による図2と同じ構成のT

F T を作製する例で、各部材の数字は、図 1 と共通である。図 3 において、基板 1 1 は表面に光又は熱の照射によって親水性となる光触媒層又は高温親水性発現層が設けられた原板 1 2 上に極性パターンが設けられている。図 3 では、隔壁 2 7 は設けられず、代わりにドレイン電極 2 2 とソース電極 2 3 を設けるべき部分に活性光の照射を行なって親水性化して、電極物質を含有するインク流体でインクジェット描画を行うことにより、隔壁は設けられなくとも容易にドレイン電極 2 2 とソース電極 2 3 が設けられる。別の態様としては、電極物質を含有するインク流体を疎水性としておいて、図 2 の隔壁 2 7 に相当する基板上の領域を活性光で照射して親水性とする方法でもよい。このようにして導電層からなるソースおよびドレインはインクジェット法によりパターン画像に対応した高精細な導電パターンが形成される。さらにこの上から半導体層、絶縁層を逐次スピコートで作成し、最後にゲート電極をインクジェットで付与すれば、T F T が完成する。ここで半導体層に液晶用高分子を使用すれば、薄膜液晶ディスプレイができる。このように、従来のように真空装置やフォトリソグラフィーの工程がまったく不要な T F T 製造が可能となる。

【 0 0 2 4 】 上記の本発明では、簡易に正確なパターンを形成させるために、光触媒性の金属酸化物及び／又は熱の印加によって極性が変化する金属酸化物(熱応答性とも呼ぶ)からなる原板又は少なくとも該金属酸化物を表面に有する原板を用いる。光触媒性の金属酸化物は、活性光の照射を受けると疎水性から親水性に極性が変化する。したがって、原板表面にパターンに対応した像様の活性光の照射を行なうことによって容易に親水性領域を形成することができる。また、熱応答性の金属酸化物は、特定の温度(高温親水性発現温度と呼ぶ)以上に加熱した場合に疎水性から親水性に極性が変化するもので、熱ヘッド又は光熱変換性の輻射光などによって選択的に加熱して加熱領域を親水性領域に形成させることもできる。活性光の照射又は熱の印加は、光源と該原板との間にパターン形状のフォトマスクを介してなされる活性光の照射、レーザー光のパターン状の走査露光、熱ヘッドの走査によるパターン状の熱の印加及び光熱変換性の輻射線のパターン状照射のいずれかによって行うのが好ましい。

【 0 0 2 5 】 本発明において、親水性とは、インクジェット方式で吐出されるインク流体の像状薄膜形成物質からなる親水性のインクの液滴を受容できる程度の親水性(パターン状の光照射領域の場合)、又はインクジェットのパターン形成物質からなる疎水性のインクの液滴を反発できる程度の親水性(逆パターン状の光照射領域の場合)、を意味しており、具体的には親水性領域の水に対する接触角が 3 0 度以下である。また、親水性領域と、相接している疎水性領域とは、インクの液滴の境界を越えての拡散が実質的に抑止される程度の親水性・疎水性

の差が必要であって、そのような差は、それぞれの領域の水に対する接触角の差が 2 0 度以上であり、好ましくは 4 0 度以上であり、差が大きいほど有利ではあるが、9 0 度を超える必要はない。これだけの差があれば、本発明の基板用の原板材料では、通常必ずしも予め原板に疎水化処理を施す必要はないが、多くの場合は次ぎに述べる疎水化処理を施すことも好ましい。

【 0 0 2 6 】 しかしながら、さらに転写の正確度を上げるためには、原板上に親水性／疎水性のパターンを形成する前に、原板を疎水性有機化合物に接触させることによって原板表面の疎水性を強化する方法が顕著な効果をあげる。予め原板表面の疎水性が強化されていても、そのあとで行なわれる親水性パターンの形成は効果的に行なわれて、該パターン領域の親水性度には実質的な影響は及ばない。疎水性有機化合物は、気体又は液体が好ましく、特に気体が充分な接触を果たす点で優れている。

【 0 0 2 7 】 以上で極性パターンの形成方法に含めて、本発明によるマイクロファブリケーションの方法の要点について説明をしたので、更なる詳細を本発明に用いる原板から順次説明する。

【 0 0 2 8 】 11. 基板の作成方法

(金属酸化物) 本発明のマイクロファブリケーション用基板は、極性の差異に基づくパターンを付与できるように、光触媒性の金属酸化物及び／又は熱の印加によって極性が変化する金属酸化物(熱応答性金属酸化物とも呼ぶ)からなるか又は該金属酸化物を表面に有するガラス板、金属板、プラスチック板からなる。光触媒性の金属酸化物とは、光の照射を受けて親水性／疎水性の極性が変化する金属酸化物を指しており、極性を变化させる光を活性光と呼んでいる。また、熱の印加によって極性が変化する金属酸化物すなわち熱応答性金属酸化物は、光触媒性金属酸化物の中に比較的多く見られるが、光触媒性であるとは限らない。これらの金属酸化物は、セラミックや半導体のなかにも見られる。光触媒能を有する物質は、基底順位と伝導体が近い真正半導体と不純物準位に依存する酸化バナジウムや酸化銅などの仮性半導体との両方に見られる。

【 0 0 2 9 】 本発明に用いる光触媒能を有する金属酸化物は、いろいろの形態の金属酸化物に見られ、単一の金属酸化物、複合酸化物のいずれの場合もあり、また後者の場合は、固溶体、混晶、多結晶体、非晶質固溶体、金属酸化物微結晶の混合物のいずれからこの特性を有するものが認められる。このような特性をもつ金属酸化物は、経験的に周期律表の 0 と VII A (ハロゲン元素) 族を除く第 3 ～ 6 周期に属する金属元素の酸化物に見いだされる。以下に述べる光触媒性の金属酸化物は、熱応答性でもあるが、一部の酸化鉄には、光触媒性ではないが、熱応答性のものもある。以下の説明では、光触媒性を有する金属酸化物を主体にのべるが、必ずしも光触媒性ではないが熱応答性金属酸化物(酸化鉄など)も合わせ

て説明する。なお、上記金属酸化物は、使用目的から水に対する溶解度は、水100ミリリットルについて10mg以下、好ましくは5mg以下、より好ましくは1mg以下である。

【0030】光触媒能を有する金属酸化物の中でも、酸化チタンと酸化亜鉛は好ましく、これらについてまず説明する。これらは、いずれも本発明の基板に利用できる。特に酸化チタンが感度（つまり表面性の光変化の敏感性）などの点で好ましい。酸化チタンは、イルメナイトやチタンスラグの硫酸加熱焼成、あるいは加熱塩素化後酸素酸化など既知の任意の方法で作られたものを使用できる。

【0031】酸化チタン又は酸化亜鉛を含有する層を基板（すなわち基板支持体）の表面に設けるには、たとえば、①酸化チタン微結晶又は酸化亜鉛微結晶の分散物を原板上に塗設する方法、②塗設したのち焼成してバインダーを減量或いは除去する方法、③原板上に蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどの方法で酸化チタン（又は酸化亜鉛）膜を設ける方法、④例えばチタニウムブトキシドのようなチタン有機化合物を原板上に塗布したのち、焼成酸化を施して酸化チタン層とする方法など、既知の任意の方法を用いることができる。本発明においては、真空蒸着又はスパッタリングによる酸化チタン層が特に好ましい。

【0032】上記①又は②の酸化チタン微結晶を塗設する方法には、具体的には無定形酸化チタン微結晶分散物を塗布したのち、焼成してアナターゼまたはルチル型の結晶酸化チタン層とする方法、酸化チタンと酸化シリコンの混合分散物を塗布して表面層を形成させる方法、酸化チタンとオルガノシロキサンなどとの混合物を塗布してシロキサン結合を介して支持体と結合した酸化チタン層を得る方法、酸化物層の中に酸化物と共存できるポリマーバインダーに分散して塗布したのち、焼成して有機成分を除去する方法などがある。酸化物微粒子のバインダーには、酸化チタン微粒子に対して分散性を有し、かつ比較的低温で焼成除去が可能なポリマーを用いることができる。好ましいバインダーの例としては、ポリエチレンなどのポリアルキレン、ポリブタジエン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ蟻酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリビニルアルコール、部分鹸化ポリビニルアルコール、ポリスチレンなどの疎水性バインダーが好ましく、それらの樹脂を混合して使用してもよい。

【0033】上記③の酸化チタンの真空蒸着を行うには、例えば通常真空蒸着装置内の蒸着用加熱の熱源に金属チタンを置き、全ガス圧 10^{-1} Pa、酸素分圧比が30～95%になるようにしながら、チタン金属を蒸発させると、蒸着面には酸化チタンの蒸着薄膜が形成される。また、スパッタリングによる場合は、例えばスパッ

タ装置内にチタン金属ターゲットをセットしてAr/O₂比が60/40（モル比）となるようにガス圧を 5×10^{-1} Paに調整したのち、RFパワー200Wを投入してスパッタリングを行って酸化チタン薄膜を原板上に形成させる。

【0034】一方、本発明に酸化亜鉛層を使用する場合、その酸化亜鉛層は既知の任意の方法で作ることができる。とくに金属亜鉛板の表面を電解酸化して酸化皮膜を形成させる方法と、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどによって酸化亜鉛皮膜を形成させる方法が好ましい。酸化亜鉛の蒸着膜は、上記の酸化チタンの蒸着と同様に金属亜鉛を酸素ガス存在下で蒸着して酸化膜を形成させる方法や、酸素のない状態で亜鉛金属膜を形成させたのち、空气中で温度を約700°Cにあげて酸化させる方法を用いることができる。そのほか、修酸亜鉛の塗布層やセレン化亜鉛の薄層を酸化性気流中で加熱しても得られる。

【0035】酸化チタンはいずれの結晶形のものも使用できるが、とくにアナターゼ型のものが感度が高く好ましい。アナターゼ型の結晶は、酸化チタンを焼成して得る過程の焼成条件を選ぶことによって得られることはよく知られている。その場合に無定形の酸化チタンやルチル型酸化チタンが共存してもよいが、アナターゼ型結晶が40%以上、好ましくは60%以上含むものが上記の理由から好ましい。酸化チタンあるいは酸化亜鉛を主成分とする層における酸化チタンあるいは酸化亜鉛の体積率は、それぞれ30～100%であり、好ましくは50%以上を酸化物が占めるのがよく、さらに好ましくは酸化物の連続層つまり実質的に100%であるのがよい。しかしながら、表面の親水性／親油性変化特性は、酸化亜鉛を電子写真感光層に用いるときのような著しい純度による影響はないので、100%に近い純度のもの（例えば98%）をさらに高純度化する必要はない。それは、本発明に利用される物性は、導電性とは関係ない膜表面の親水性／親油性の性質変化特性、すなわち界面物性の変化特性であることから理解できることである。

【0036】しかしながら、光の作用によって表面の親水性が変化する性質を増進させるためにある種の金属をドーピングすることは有効な場合があり、この目的にはイオン化傾向が小さい金属のドーピングが適しており、Pt、Pd、Auをドーピングするのが好ましい。また、これらの好ましい金属を複数ドーピングしてもよい。ドーピングを行った場合も、その注入量は酸化亜鉛や酸化チタン中の金属成分に対して5モル%以下である。

【0037】次に、本発明に用いることができる別の化合物である一般式 $RTiO_3$ で示したチタン酸金属塩について記す。一般式 $RTiO_3$ において、Rはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ペリリウムなどの周期律表のアルカリ土類元素に属する金属原

子であり、とくにストロンチウムとバリウムが好ましい。また、2種以上のアルカリ土類金属原子をその合計が上記の式に化学量論的に整合する限り共存することができる。

【0038】次に、一般式 $AB_{1-x}C_xD_{1-x}E_xO_3$ で表される化合物について説明する。この一般式において、Aは水素原子及びナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、リチウムなどのアルカリ金属原子から選ばれる1価原子で、その合計が上記の式に化学量論的に整合する限りそれらの2種以上を共存してもよい。Bは、上記のRと同義のアルカリ土類金属原子又は鉛原子であり、同様に化学量論的に整合する限り2種以上の原子が共存してもよい。Cは希土類原子であり、好ましくは、スカンジウム及びイットリウム並びにランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、ホルミウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムなどのランタノイド系元素に属する原子であり、また、その合計が上記の式に化学量論的に整合する限りそれらの2種以上を共存してもよい。Dは周期律表の5A族元素から選ばれた一種以上で、バナジウム、ニオブ、タンタルが挙げられる。また、化学量論関係を満たす限り、2種以上の5A族の金属原子が共存してもよい。Eは同じくチタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの4A族元素に属する金属原子であり、また、2種以上の4A族の金属原子が共存してもよい。xは0~2の任意の数値を表す。

【0039】 $RTiO_3$ 、一般式 $AB_{1-x}C_xD_{1-x}E_xO_3$ で表される上記化合物、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 FeO_y ($y=1\sim1.5$)で表される酸化鉄とくに Fe_2O_3 のいずれの薄膜形成にも、酸化チタン及び酸化亜鉛を設ける前記の方法を用いることができる。すなわち、①上記光触媒性又は熱応答性金属酸化物の微粒子の分散物を原板上に塗設する方法、②塗設したのち焼成してバインダーを減量或いは除去する方法、③原板上に上記酸化物を各種の真空薄膜法で膜形成する方法、④例えば金属元素のアルコレートのような有機化合物を原板上に塗布したのち、加水分解させ、さらに焼成酸化を施して適当な厚みの金属薄膜とする方法、⑤上記金属を含む塩酸塩、硝酸塩などの水溶液を加熱スプレーする方法など、既知の任意の方法を用いることができる。

【0040】例えば、上記①、②の塗設方法によってチタン酸バリウム微粒子を塗設するには、チタン酸バリウムとシリコンの混合分散物を塗布して表面層を形成させる方法、チタン酸バリウムとオルガノポリシロキサンまたはそのモノマーとの混合物を塗布する方法などがある。また、酸化チタンの項で述べたように、酸化物層の中に酸化物と共存できるポリマーバインダーに分散して塗布した後、焼成して酸化物層とすることもできる。酸化物微粒子のバインダーとして好ましいポリマーの例は、酸化チタン層の項で述べたものと同じである。この

方法によって、チタン酸バリウム以外にチタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム又はそれらの分子間化合物、混合物も同様に薄膜形成可能である。

【0041】同様にして上記①、②の塗設方法によって $CsLaNbTiO_{10}$ 微粒子を塗設することも可能である。 $CsLaNbTiO_{10}$ 微粒子は、その化学量論に対応する Cs_2CO_3 、 La_2O_3 、 NbO_5 、 TiO_2 を乳鉢で微粉碎して、白金るつぽに入れ、 $130^\circ C$ で5時間焼成し、それを冷却してから乳鉢に入れて数ミクロン以下の微粒子に粉碎する。この $CsLaNbTiO_{10}$ 微粒子を前記のチタン酸バリウムと同様にバインダーの中に分散し、塗布して薄膜を形成した。この方法は、 $CsLaNbTiO_{10}$ 型微粒子に限らず、 $HCa_{1-x}La_xNb_{1-x}Ti_xO_{10}$ 、 $HLaNbTiO_{10}$ など前述の $AB_{1-x}C_xD_{1-x}E_xO_3$ ($0\leq x\leq 2$)に適用される。

【0042】上記③の真空薄膜形成法を用いた光触媒性又は熱応答性金属酸化物層の形成方法としては、一般的にはスパッタリング法あるいは真空薄膜形成法が用いられる。スパッタリング法では、あらかじめ単一もしくは複合型の酸化物ターゲットを準備する。例えば、チタン酸バリウムターゲットを用いて蒸着膜用の原板の温度を $450^\circ C$ 以上に保ち、アルゴン/酸素混合雰囲気中でRFスパッタリングを行うことによりチタン酸バリウム結晶薄膜が得られる。結晶性の制御には必要に応じてポストアニーリングを $300\sim900^\circ C$ で行えばよい。本方法は前述の $RTiO_3$ (Rはアルカリ土類金属原子)をはじめ他の前記光触媒性又は熱応答性金属酸化物にも、結晶制御に最適な原板温度を調整すれば同様の考え方で薄膜形成が可能である。例えば酸化錫薄膜を設ける場合には原板温度 $120^\circ C$ 、アルゴン/酸素比50/50の混合雰囲気中でRFスパッタリングを行うことにより酸化錫結晶の本目的に沿う薄膜が得られる。

【0043】上記④の金属アルコレートを用いる方法も、バインダーを使用しないで目的の薄膜形成が可能な方法である。チタン酸バリウムの薄膜を形成するにはバリウムエトキシドとチタニウムブトキシドの混合アルコール溶液を表面に SiO_2 を有するシリコン原板上に塗布し、その表面を加水分解したのち、 $200^\circ C$ 以上に加熱してチタン酸バリウムの薄膜を形成することが可能である。本方式の方法も前述した他の $RTiO_3$ (Rはアルカリ土類金属原子)、 $AB_{1-x}C_xD_{1-x}E_xO_3$ (A、B、C、D、Eはそれぞれ前記の定義の内容を表す)、 SnO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Bi_2O_3 及び Fe_2O_3 の薄膜形成に適用することができる。

【0044】上記⑤によって光触媒性を発現する金属酸化物薄膜を形成させる方法も、バインダーを含まない系の薄膜の形成が可能である。 SnO_2 の薄膜を形成するには $SnCl_4$ の塩酸水溶液を $200^\circ C$ 以上に加熱し

た石英又は結晶性ガラス表面に吹きつけて薄膜を生成することができる。本方式も、 SnO_2 薄膜のほか、前述した RTiO_2 (Rはアルカリ土類金属原子)、 AB_2 、 C_2D_2 、 E_2O_2 (A、B、C、D、Eはそれぞれ前記の定義の内容を表す)、 Bi_2O_3 及び Fe_2O_3 のいずれの薄膜形成にも適用することができる。

【0045】金属酸化物薄膜の厚みは、上記のいずれの場合も $0.1 \sim 10000 \text{ nm}$ がよく、好ましくは $1 \sim 1000 \text{ nm}$ である。さらに好ましくは 300 nm 以下として光干渉の歪みを防ぐのがよい。また、光触媒活性化作用を十分に発現させるには厚みが 5 nm 以上あることが好都合である。

【0046】バインダーを使用した場合の上記光触媒性又は熱応答性金属酸化物の薄層において、金属酸化物の体積率は $50 \sim 100\%$ であり、好ましくは 90% 以上を酸化物が占めるのがよく、さらに好ましくは酸化物の連続層つまり実質的に 100% であるのがよい。

【0047】(極性の差異によるパターン形成) 本発明のマイクロファブリケーション用基板は、インクジェット方式による像状薄膜形成物質の付与に先だって基板上に活性光照射又は熱の印加を行なって極性の差異によるパターン状領域が形成される。

【0048】<活性光照射による親水性領域の形成> 原板表面に親水性領域を形成させるために照射される活性光の光源は、光触媒性金属化合物の感光域の波長の光、すなわち光吸収域に相当する波長の光を発する光源である。例えば光触媒性金属化合物が酸化チタンの場合では、アナターゼ型が 387 nm 以下、ルチル型が 413 nm 以下の紫外部に感光域を有している。したがって使用される光源は、これらの波長領域の光を発する光源であり、主として紫外線を発する光源といえる。活性光の照射を受けた領域は、光触媒作用によって親水性となる。活性光の光触媒作用によって親水性領域の像様の分布を形成させる手段には、面露光方式、走査方式のいずれでもよい。

【0049】前者、すなわち面露光方式の場合には、様な光を用いるが、原板上の親水性化するべき領域のみが活性光の照射を受けるようにフォトマスクを介して原板上に光照射して、照射された上記領域の表面を親水性化する方式である。面露光方式で活性光の照射を行うのに適した光源は、水銀灯、タングステンハロゲンランプ、その他のメタルハライドランプ、キセノン放電灯などである。

【0050】親水性とするための照射光量は、 $0.1 \sim 1000 \text{ J/cm}^2$ 、好ましくは $0.2 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ 、より好ましくは $0.2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ である。また、光触媒反応には相反則が成立することが多く、例えば 10 mW/cm^2 で 100 秒の露光を行っても、 1 W/cm^2 で 1 秒の露光を行っても、同じ効果が得られる場合も多く、このような場合には、活性光を発光する光

源の選択の幅は広がる。

【0051】後者、すなわち走査式露光の場合には、走査される収斂光の原板上のビーム径が親水性化するべき領域に対応するサイズと形状の照射面を与えるように光学系が設定される。走査光源には、活性光を照射するレーザー光源が好ましく、活性光のビームを発振する公知のレーザーを用いることができる。例えば、レーザー光源として発振波長を 325 nm に有するヘリウムカドミウムレーザー、発振波長を $351.1 \sim 363.8 \text{ nm}$ に有する水冷アルゴンレーザー、 $330 \sim 440 \text{ nm}$ に有する硫化亜鉛／カドミウムレーザーなどを用いることができる。さらに、紫外線レーザー、近紫外線レーザー発振が確認されている発振波長を $360 \sim 440 \text{ nm}$ に有する窒化ガリウム系の InGaN 系量子井戸半導体レーザー、及び発振波長を $360 \sim 430 \text{ nm}$ に有する導波路 MgO-LiNbO_3 反転ドメイン波長変換型のレーザーを使用することもできる。レーザー出力が $0.1 \sim 300 \text{ W}$ のレーザーで照射をすることができる。描画に用いた遠紫外用の固体レーザーを画像変調しない状態でもよい。また、パルスレーザーを用いる場合には、ピーク出力が 1000 W 、好ましくは 2000 W のレーザーを照射するのが好ましい。原板が透明である場合は、原板の裏側から支持体を通して露光することもできる。

【0052】<熱の印加による親水性領域の形成> 酸化チタンなどの光触媒性化合物をはじめ、温度を 250°C 以上に高めると親水性となるいわゆる高温親水性の化合物は、活性光の照射光の代わりに上記の温度への加熱によって行ってもよい。加熱による親水性領域の形成には、接触加熱による方法と赤外線などの光熱変換性の輻射線の走査加熱による方法が挙げられる。

【0053】前者、すなわち接触加熱によって熱の印加を行って親水性領域の形成を行う方式では、親水性パターンを形成するべき原板上の領域が選択的に加熱されて親水性に極性変化され、かつ該領域の周辺には伝熱が無いように加熱が行われ、疎水性領域に囲まれた親水性領域が構成される。このような局部領域の加熱には、公知の任意の接触型熱記録装置、例えば熱融解型及び昇華型感熱色素転写法の熱記録ヘッドが用いられる。それらは、単一の熱記録素子を二次元に駆動させる方式、熱記録素子を線状に配列したアレイを直角方向に走査して描画する方式あるいは二次元配列した記録素子を用いる高速描画方式など公知の熱記録素子を用いることができる。

【0054】後者、すなわち赤外線などの輻射線の走査加熱の方式では、原板上に光熱変換体を設けておいて、輻射線の照射光を吸収して熱に変換させる。原板上に担持させることができ、かつその後のマイクロファブリケーションの過程に悪影響しない光熱変換体であれば、いずれの光熱変換体を用いてもよいが、好ましい光熱変換

体は、銀微粒子やカーボンブラックなどの炭素微粒子である。表面が酸化鉄層の基板はそれ自体が光熱変換性である。

【0055】 輻射線照射による親水化は、上記の熱印加による親水化の熱の印加を光熱変換体と輻射線の照射の組み合わせに代えたもので、原理的には熱の作用に基づく親水性化という点で同じである。好ましい輻射線光源は、赤外線灯、ハロゲン・タングステン灯、赤外線を放射する固体レーザー又は赤外線域の光を放射する半導体レーザー、大容量コンデンサーからの放電によってフラッシュ光を発する光・熱変換発熱装置などが用いられる。また、光熱変換体の種類によっては、赤外線に限定されず、光熱変換体が効果的に吸収する波長域の可視域光線、たとえばキセノン放電灯や可視域の光を放射する半導体レーザーも用いられる。

【0056】 特に好ましい熱源は、赤外線を放射する固体レーザー、又は赤外線域や可視域の光を放射する半導体レーザー、赤外線灯、キセノン放電灯、大容量コンデンサーからの放電による間歇フラッシュ発光装置であり、これらの光源からの光は趣向装置によって原板上の親水性化させるべき領域に収斂光として照射される。

【0057】 輻射線の走査による親水性領域形成の場合に、とくに好ましいのは、赤外線レーザー光源を使用して、レーザービームで原板上の親水性化すべき各領域を走査する方式が行われる。好ましいレーザー光源の例として、近赤外線、赤外線の成分の多い半導体レーザー、ガスレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、YAGレーザーを挙げることができる。レーザー出力が0.1〜300Wのレーザーで照射をすることができる。また、パルスレーザーを用いる場合には、ピーク出力が1000W、好ましくは2000Wのレーザーを照射するのが好ましい。

【0058】 III. インクジェットによる素子構成材料パターンの形成

上記した方法で極性変化パターンが形成された基板には、素子を構成する材料のパターン状の膜をインクジェット方式によって設けられる。膜形成材料を含有するインク流体を基板状のインク流体に親和性を有する領域に吐出して該領域にパターン状の薄膜を形成させる方法については、すでに図1と図3を用いて説明した。

【0059】 インクジェットによる描画は、基板上的インク流体に対して親和性のある領域のすべてに対して行なう必要はなく、目的とする素子(たとえばTFET)の設計に応じて当該インク流体の薄膜を形成すべき個所に選択的にインク流体を配することができる。インク流体の液滴を着弾させない親和性領域はそのままにしておいてもよく、あるいは別の種類のインク流体の薄膜形成用に残しておいてもよい。たとえば、基板上的極性パターン領域の中から選択した特定領域に、特定の材料を含むインク流体で薄膜を形成し、次いで別の選択した別の特

定領域に別の特定の材料を含むインク流体で別の薄膜を形成するようにして1回の極性パターン形成(親水性領域形成)で複数種類の薄膜パターンを形成させることもできる。またインクジェットノズルを複数備えたインクジェット装置によってこれら複数の特定材料含有インク流体を同時にそれぞれのしかるべき親和性領域に吐出操作して複数の薄膜を同時形成させることもできる。

【0060】 また、インク流体の液滴は極性パターンの境界を越えて広がることはなく、かつパターン領域内では均一に広がって膜形成されるので、液滴が極性パターン内に十分広がる量だけ吐出されているのであれば、液滴の吐出が必ずしも極性パターンに忠実なパターン状である必要はない。したがって、薄膜形成操作が著しく簡易となり、描画精度の許容度も広くとることができて、本発明のマイクロファブリケーション基板を用いる素子作製方法を有利にしている。

【0061】 パターン形成用インク流体について述べる。インク流体は、薄膜形成材料を分散あるいは溶解しており、薄膜形成材料としてはインクジェット方式で吐出して基板上的親和性領域に膜形成し得る材料であれば、任意の材料が用いられる。形成させるべき薄膜パターンがドレイン電極やソース電極などのような導電性パターンである場合には、導電性高分子、導電性炭素材料、金属粒子や金属前駆体などの分散液や溶液が導電性パターン形成用インク流体として用いられる。

【0062】 導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリ(N-メチルピロール)、ポリ(3-メチルピロール)、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレンビニレン)ポリアズレンなどの π 電子共役系を鎖状に有する高分子に AsF_6 、 ClO_4 、 BF_4 、 I_3 、 Br などをドーバントとして加えたものが知られている。ポリビニルカルバゾールで代表される電子写真用の電荷輸送物質の有機性分散液の形で使用できる。無機導電性インクとしては、カーボンブラックやグラファイト粒子を表面親水処理して水系分散液としたもの、あるいは表面親水処理しないで疎水性溶媒に分散したものを用いることができる。グラファイトは、異方性の導電性をもち、微粒子化して界面活性剤と分散媒の選択によって分散可能であり、いわゆるカーボンブラックは粒子サイズが1〜10nm、多くは2〜5nm程度の微粒子が葡萄房状に会合して光吸収能を極度に高めた形態をとっていて、これも同用に分散可能である。

【0063】 金属の導電性薄膜層の形成には、金属微粒子の分散液をインク流体に用いてもよく、別の方法としては、金属前駆体として金属塩水溶液をインク流体として使用し、金属塩薄膜を還元して金属薄膜を形成させる方法がある。前者の例には、銀微粒子、例えば市販のコロイド状銀粉末をポリビニルアルコールやゼラチンなどの分散媒水溶液に分散させた分散液をインク流体とすることができる。後者の例には、2種のインク流体、例え

ば第一のインク流体として硝酸銀水溶液、第二のインク流体として、アスコルビン酸の中性又はアルカリ水溶液やフェーリング溶液などの還元剤水溶液と、をそれぞれ別のインクのズルから同時に又は連続して同じ親和性パターン領域に吐出させて基板表面で銀鏡反応によって銀薄膜を形成させることができる。また、絶縁層の薄膜を形成するには、各種の公知のレジスト組成物の分散液を用いることができる。

【0064】インクジェット装置は、公知のものを適用することができる。図4は、インクジェット方式のパターン形成装置の一態様を示すものであって、本発明はこの態様に限定されるものではない。図4において、インク流体の液滴16を基板11上の流体に対して親和性の領域13に吐出可能に構成されたインクジェット式液滴吐出ヘッド2と、インクジェット式液滴吐出ヘッド2と基板11上との相対位置を変更可能に構成される駆動手段4と、インクジェット式液滴吐出ヘッド2からのインク流体の液滴16の吐出および駆動手段4による駆動を制御信号Shによって制御する制御手段3と、を備える。そして制御手段3は、特定インク流体の吐出さるべき特定の親和性領域13に特定インク流体の液滴16が吐出されて薄膜が形成されるようにインクジェット式液滴吐出ヘッド2と基板11上との相対位置を制御し、つづいて特定の親和性の領域13にインクジェット式液滴吐出ヘッド2から制御信号Shに従ってインク流体の液滴16を吐出させる。セル領域13は、液滴を受容してセル15となる。

【0065】インクジェット式液滴吐出ヘッド2には、インク流体31が入れられたインク流体貯留槽32がパイプ33を介してインク流体31を供給可能に接続されている。インク流体31としては、TF Tの設計に従って形成させるべき薄膜材料と吐出先の親和性領域に応じて種類が変えられる。また、薄膜形成操作の効率化のために、インク流体貯留槽ーインクジェット式液滴吐出ヘッドの組は、複数備えられていてもよい。

【0066】インクジェット方式の液滴吐出ヘッドの液滴噴射方式としては、圧電体素子、例えばP Z T素子等を上部電極および下部電極で挟んだ構造を有してインク流体の容積に体積変化を生じさせて液滴を吐出させる構成のもの、発熱体の熱による膨張によって液滴を吐出させるようなヘッド構成のもの、あるいは発熱体又は電圧印加によるスパークによって気化を起こさせてそれに伴う圧力によって液滴を吐出させるようなヘッド構成のもの、など公知のインクジェット方式を選択することが出来る。

【0067】駆動機構4は、41と記したモータM1、42と記したモータM2および図示しない機構構造を備えており、インクジェット式液滴吐出ヘッド2とともに、X軸方向(図4の横方向)およびY軸方向(図4の奥行き方向)に搬送可能に構成されている。モータM1

は駆動信号Sxに応じてインクジェット式液滴吐出ヘッド2をX軸方向に搬送可能に構成される。モータM2は駆動信号Syに応じてインクジェット式液滴吐出ヘッド2をY軸方向に搬送可能に構成される。

【0068】なお、駆動機構4は基板11に対するインクジェット式液滴吐出ヘッド2の位置を相対的に変化する構成を備えていれば十分である。このため上記構成の他に、基板11がインクジェット式液滴吐出ヘッド2に対して動くものであっても、インクジェット式液滴吐出ヘッド2と、基板11とがともに動くものであってもよい。

【0069】なお、以上の説明は、本発明の説明および例示を目的として特定の好適な実施例を示したに過ぎない。したがって本発明は、上記実施例に限定されることなく、その本質から逸脱しない範囲で更に多くの変更、変形をも含むものである。

【0070】IV. 原板の疎水性強化処理

本発明の上記したマイクロファブリケーション用基板は、活性光照射又は熱の印加によって極性変化のパターンを形成する前に、原板表面の疎水性を強化する処理を施しておく、液にじみや液汚れが一層抑止されて薄膜形成の精度がさらに向上して好都合である。疎水性強化処理が行なわれても、活性光の照射又は熱の印加をうけると疎水性有機化合物のほとんどは炭酸ガスと水に変化して表面の疎水性層が消滅するので、疎水性強化処理の後に形成される親水性領域の親水性の程度には影響を与えることなく、非照射(非加熱)領域のみが選択的に疎水化される。

【0071】以下に、原板の疎水性強化処理を説明する。疎水性強化手段としては、原板表面へ疎水性物質(疎水化剤とも呼ぶ)の塗り付け処理、スプレー処理、気化・凝縮法、気体接触法、浸漬処理など公知のいずれの方法、方式をも用いることができる。しかしながら、簡易である点で、気体接触法が好ましい。気体接触法は、例えば空気恒温槽内に有機化合物気体を導入したり、揮発性の有機化合物を導入して槽内を加温して行うなどを挙げられる。

【0072】＜疎水性強化の方法＞

a. 塗り付け処理は、液体及び固体状の疎水化剤に適用できる疎水層の付与方法であり、疎水化剤が液体の場合は、直接塗り付けてもよく、また固体の場合や、液体であっても場合により、適当な溶剤に溶解あるいは分散したりして液状として塗り付け処理を行う。

【0073】塗り付け処理の方法としては、グラビア塗布、リバース塗布、ホッパー塗布、スリット塗布などの塗布現像方式など公知の方法が適用できる。また、疎水化剤を担持した媒体を介して原板上に塗り付け皮膜を形成させるシート処理が好ましい方式の一つである。この方法には特登2655337号に記載の方法を挙げることができる。疎水化剤を担持する媒体には、フェルト、

繊維、スリットや細孔を有する金属などを用いることができる。この中でも特開平 8-290088 号、同 8-290087 号、同 9-138493 号公報に記載されているスポンジなどによる処理液塗り付けの方法を好ましく適用できる。

【0074】塗り付け処理の好ましい塗り付け量は、疎水化剤の濃度などによって異なるが、通常 $10 \sim 100 \text{ ml/m}^2$ 、好ましくは $15 \sim 50 \text{ ml/m}^2$ である。

【0075】b. スプレー処理

スプレー処理すなわち噴霧処理は、塗り付け処理に記したと同様に液状あるいは分散液状にした疎水化剤又は疎水化剤溶液を原板表面に噴霧することによって疎水化を行う方法である。また、噴霧液量を必要供給液量以上として適用表面を流下する余分の疎水化剤あるいは疎水化剤溶液を循環させて再利用してもよい。疎水化剤あるいは疎水化剤溶液の噴霧方法、方式、ノズルの数や形状を問わず、また単一の可動ノズルを移動させながら噴霧しても、複数の固定ノズルを用いて噴霧してもよい。また、原板を固定してノズルを移動させながら噴霧しても、ノズルを固定して原板を移動させながら噴霧してもよい。このなかでも特開平 8-123001 号、同 9-160208 号、同 9-179272 号公報に記載されている疎水化剤あるいは疎水化剤溶液を噴射する複数のノズル孔が一定の間隔で原板の搬送方向と交差する方向に沿って直線状に並べられたノズルとこのノズルを搬送経路上の原板に向かって変移させるアクチュエーターとを有する疎水化剤塗り付け装置によって疎水化剤あるいは疎水化剤溶液を噴霧する方法がとくに好ましい。本発明の方法に適用されるインクジェット方式の疎水性強化には、静電吐出型に限らず公知のインクジェットプリンターを使用することができる。

【0076】c. 気化・凝縮法

気体接触法は、昇華性の固体疎水化剤あるいは揮発性の疎水化剤や蒸発しやすい疎水化剤溶液を加熱して気化し、原板表面に接触させて疎水化剤の皮膜を凝縮形成させる方法である。この方法に好都合な効果をもつ好ましい有機化合物は、沸点が $30 \sim 200^\circ\text{C}$ にあって、かつ $30 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲で安定な有機化合物であり、中でも好ましい沸点範囲は $50 \sim 100^\circ\text{C}$ である。

【0077】d. 気体接触法

疎水化剤が気体の場合、とくに前記したフッ素含有有機化合物の場合には、印刷原板をこの気体を含んだ雰囲気の中に置くことによって高度の疎水性強化を行うことができる。

【0078】e. 浸漬法

浸漬槽を設けて印刷原板を浸漬する方法も用いることができる。

【0079】＜疎水化剤＞本発明において、「疎水性」とは、原板上で水滴接触角が 40° 以上、好ましくは 60° 以上であって、親水性領域の水滴接触角よりも 40°

度以上高いことを意味する。このような疎水化剤の要件に適合する化合物は、有機低分子化合物、有機珪素化合物の中に見いだされる。

【0080】1) 有機低分子化合物

疎水化剤として本発明に用いられる有機低分子化合物は、有機概念図における有機性／無機性の比が 0.7 以上である有機低分子化合物で。ここで、低分子化合物と呼んでいるのは沸点又は融点を有する化合物という意味で用いており、そのような化合物を通常分子量は 200 以下、多くは 1000 以下である。

【0081】有機概念図における有機性／無機性比が 0.7 以上の有機低分子化合物は、具体的には脂肪族及び芳香族炭化水素、脂肪族及び芳香族カルボン酸、脂肪族及び芳香族アルコール、脂肪族及び芳香族エステル、脂肪族及び芳香族エーテル、有機アミン類、有機珪素化合物、また、印刷用インキに添加できることが知られている各種溶剤や可塑剤類の中に見られる。

【0082】好ましい脂肪族炭化水素は、炭素数 $8 \sim 30$ の、より好ましくは炭素数 $8 \sim 20$ の脂肪族炭化水素であり、好ましい芳香族炭化水素は、炭素数 $6 \sim 40$ の、より好ましくは炭素数 $6 \sim 20$ の芳香族炭化水素である。好ましい脂肪族アルコールは、炭素数 $4 \sim 30$ の、より好ましくは炭素数 $6 \sim 18$ の脂肪族アルコールであり、好ましい芳香族アルコールは、炭素数 $6 \sim 30$ の、より好ましくは炭素数 $6 \sim 18$ の芳香族アルコールである。好ましい脂肪族カルボン酸は、炭素数 $4 \sim 24$ の脂肪族カルボン酸であり、より好ましくは炭素数 $6 \sim 20$ の脂肪族モノカルボン酸及び炭素数 $4 \sim 12$ の脂肪族ポリカルボン酸であり、また、好ましい芳香族カルボン酸は、炭素数 $6 \sim 30$ の、より好ましくは炭素数 $6 \sim 18$ の芳香族カルボン酸である。好ましい脂肪族エステルは、炭素数 $2 \sim 30$ の、より好ましくは炭素数 $2 \sim 18$ の脂肪酸エステルであり、好ましい芳香族エステルは、炭素数 $8 \sim 30$ の、より好ましくは炭素数 $8 \sim 18$ の芳香族カルボン酸エステルである。好ましい脂肪族エーテルは、炭素数 $8 \sim 36$ の、より好ましくは炭素数 $8 \sim 18$ の芳香族エーテルであり、好ましい芳香族エーテルは、炭素数 $7 \sim 30$ の、より好ましくは炭素数 $7 \sim 18$ の芳香族エーテルである。そのほか、炭素数 $7 \sim 30$ の、より好ましくは炭素数 $7 \sim 18$ の脂肪族あるいは芳香族アミドも用いることができる。

【0083】具体例としては、2, 2, 4-トリメチルペンタン（イソオクタン）、n-ノナン、n-デカン、n-ヘキサデカン、オクタデカン、エイコサン、メチルヘプタン、2, 2-ジメチルヘキサン、2-メチルオクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ナフタレン、アントラセン、スチレンなどの芳香族炭化水素；ドデシルアルコール、オクチルアルコール、n-オクタデシルアルコール、2-オクタノール、ラウリルアルコール 1 価アルコール；ヘキシレン

グリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール；ベンジルアルコール、4-ヒドロキシトルエン、フェネチルアルコール、1-ナフトール、2-ナフトール、カテコール、フェノールなどの芳香族アルコール；酪酸、カブロン酸、アクリル酸、クロトン酸、カプリン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪族1価カルボン酸；安息香酸、2-メチル安息香酸、4-メチル安息香酸などの芳香族カルボン酸；酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸-n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、アクリル酸メチル、しょう酸ジメチル、琥珀酸ジメチル、クロトン酸メチルなどの脂肪族エステル；安息香酸メチル、2-メチル安息香酸メチルなどの芳香族カルボン酸エステル；イミダゾール、2,2-ジメチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、シクロヘキシルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、トリエチレンテトラミン、オクチルアミン、フェネチルアミンなどの有機アミン；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゾフェノンなどのケトン類、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、メトキシトルエン、ラウリルメチルエーテル、ステアリルメチルエーテルなどのエーテル及びステアリルアミド、ベンゾイルアミド、アセトアミドなどのアミド類が挙げられる。そのほか、沸点が前記の好ましい範囲にあるエチレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサノン、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどの有機溶剤も使用することができる。

【0084】また、印刷用インキの成分であるアマニ油、大豆油、けし油、サフラワー油などの油脂類、磷酸トリブチル、磷酸トリクレシル、フタル酸ジブチル、ラウリン酸ブチル、フタル酸ジオクチル、パラフィンワックスなどの可塑剤も挙げられる。

【0085】また、長鎖脂肪酸と長鎖一価アルコールのエステル、すなわちワックスも、疎水性で適当に低融点であって、光熱変換性の微粒子の近傍で光照射によって生じた熱によって融解してその領域を疎水性化する好ましい低分子有機化合物である。ワックスは、50～200℃で熔融するものが好ましく、その例としては、原料などによってカルナバワックス、カスターワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、セラックろう、パームろう、蜜ろう等と呼ばれているいずれをも用いることができる。ワックス類のほかに、オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸などの固体酸；ベヘン酸銀、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸マグネシウムなどの長鎖脂肪酸の金属塩などの微粒子分散物も用いることができる。

【0086】有機低分子化合物の中でもペルフルオロ化合物は、疎水化を効果的に行うので好都合である。好ましいペリフルオロ化合物としては、下記の化合物が挙げられる。ペルフルオロ酢酸、ペルフルオロ酪酸、ペルフル

ルオロバレリン酸、ペルフルオロカブリン酸、ペルフルオロヘプタン酸、ペルフルオロカブロン酸、ペルフルオロカプリル酸などのペルフルオロ脂肪族カルボン酸；ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロオクタン、ペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロヘキシルエーテル、ペルフルオロドデカンなどのペリフルオロ炭化水素；ペルフルオロブタノール、ペルフルオロペンタノール、ペルフルオロヘキサノール、ペルフルオロオクタノール、ペルフルオロドデシルアルコールなどのペリフルオロ脂肪族アルコール。

【0087】2) 有機珪素化合物

好ましい有機珪素化合物は、印刷基板の親水・親油材料を含有する層の表面を効果的に疎水化する疎水化剤である。この目的に用いられる有機珪素化合物としては、オルガノポリシロキサン、オルガノシラン及びフッ素含有珪素化合物を挙げることができる。

a. オルガノポリシロキサン

リ　オルガノポリシロキサンは、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどで代表される化合物であり、とくに重合度が12以下のオルガノポリシロキサン類が好ましい。これらの好ましいオルガノポリシロキサンはシロキサン結合単位当たり1～2個の有機基が結合しており、その有機基は、炭素数が1～18のアルキル基及びアルコキシ基、炭素数が2～18のアルケニル基及びアルキニル基、炭素数が6～18のアリール基、炭素数が7～18のアラルキル基、炭素数が5～20の脂環式基である。また、これらの有機置換基には、さらにハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシ基が置換してもよい。また、上記のアリール基、アラルキル基、脂環式基には、上記の炭素数の範囲でメチル基、エチル基又はプロピル基などの低級アルキル基がさらに置換していてもよい。

【0088】本発明に使用できる好ましい有機珪素化合物の具体例は、下記の化合物であるが、本発明はこれらに限定されるものではない。好ましいポリオルガノシロキサン類としては、①炭素数1～5のアルキル基を有するジアルキルシロキサン基、②炭素数1～5のアルコキシ基を有するジアルコキシシロキサン基、③炭素数1～5のアルコキシ基とフェニル基を有するアルコキシフェニルシロキサン基及び④エトキシメトキシシロキサン基又はメトキシエトキシシロキサン基のうち、少なくとも一つを繰り返し単位として含み、重合度が2～12、より好ましくは2～10のポリオルガノシロキサンである。また、その末端基は、炭素数1～5のアルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素数1～5のヒドロキアルキル基又は炭素数1～5のアルコキシ基である。より好ましい末端基は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、メトキシ基及びエトキシ基である。その中でも好ましいシロキサン化合物は、重合度が2～10のジメチルポリシ

ロキサン、重合度が2～10のジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサン共重合物、重合度が2～8のジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン共重合物、重合度が2～8のジメチルシロキサン-モノメチルシロキサン共重合物でこれらのポリシロキサン化合物の末端はトリメチルシラン基である。そのほか、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 5-ビス(3-アミノプロピル)ヘキサメチルトリシロキサン、1, 3-ジブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 5-ジブチル-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ジクロロトリシロキサン、3-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサンなどが挙げられる。

【0089】特に好ましい汎用化合物として、いわゆるシリコーンオイルがあり、ジメチルシリコーンオイル(市販品では、例えばシリコーンKF96(信越化学工業(株)製)、メチルフェニルシリコーンオイル(市販品では、例えばシリコーンKF50(信越化学工業(株)製)、メチルハイドロジェンシリコーンオイル(市販品では、例えばシリコーンKF99(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0090】b. オルガノシラン

疎水化剤として用いることができるオルガノシラン化合物としては、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリ-tert-ブトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシランなどのシラン化合物も挙げられる。

【0091】c. フッ素含有有機珪素化合物

フッ素含有有機基を置換基として有するシラン、シラノール及びシロキサン化合物も疎水化剤として用いることができる。好ましいフッ素含有有機珪素化合物には、ポリフルオロアルキル基(3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロブチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロペンチル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基)、トリフルオロアシル基(トリフルオロアセトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基)、トリフルオロアシル基(トリフルオロアセチル基)、トリフルオロアルキルスルホン基(トリフルオロメタンスルホン基、3, 3, 3-トリフルオロプロピルスルホン基)を有機置換基として有するシラン、シラノール及びシロキサン化合物が挙げられる。

【0092】具体例としては、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジクロロシラン、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリフルオロアセトキシトリメチルシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5,

6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、ジメトキシメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルシラントリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、3-トリフルオロアセトキシトリメトキシシラン、1, 3, 5-トリス(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラキス(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 1, 3, 5, 5-ペンタ(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 3, 5-トリメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 5, 7, 7-ヘキサ(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシロキサン、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシランジオール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルシラントリオール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルシランジオール、ペンタフルオロエトキシシラントリオール、トリフルオロメチルシラントリオール、3, 3, 3-トリフルオロプロピルオトキシシラントリオール。

【0093】好ましい化合物は、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジクロロシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルシラントリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、1, 3, 5-トリス(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシランジオール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルシラントリオール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルシランジオール、ペンタフルオロエトキシシラントリオール、トリフルオロメチルシラントリオール、3, 3, 3-トリフルオロプロピルオトキシシラントリオール。これらの有機珪素化合物は、市販されており、たとえば信越化学工業(株)から入手できる。又は入手したクロロシランを加水分解してシラノールとしたり、あるいは、加水分解縮合によってポリオルガノシロキンを合成できる。

【0094】疎水化剤は、有機低分子化合物のみ、有機珪素化合物のみ、あるいはそれらの混合物でもよく、さらに両者の親和性を高めるなどの目的の第3成分を含んでいてもよい。

【0095】疎水化剤は、溶液や分散液とするためにエチレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、1, 4-ジオキサン、ジメチルホルムアミド、アクリロニトリルなどの有機溶剤に混合又は分散し

て使用することもできる。

【0096】

【実施例】以下の実施例によって、さらに本発明の態様を述べるが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

厚さ 1mm の 10cm 四方の石英ガラス表面をアセトン中に 1 分間浸漬した後、ドライヤーにて乾燥し、さらにフッ化水素水溶液にて表面処理した後、十分に水洗した。このガラス原板を真空蒸着装置内に入れて、全圧 2×10^{-1} Pa になるように分圧 80% の酸素ガスの条件下でチタン金属片を電熱加熱して、ガラス原板上に蒸着し酸化チタン薄膜を形成した。この薄膜の結晶成分は X 線解析法によって無定型／アナターゼ／ルチル結晶構造の比が 1.5/6.5/2 であり、 TiO_2 薄膜の厚さは 200nm であった。室温で 3 日間暗所で放置した後、この原板の上に 50 μ m おきに幅 50 μ m の直線状の並行パターンを有する透過露光用マスクフィルム、さらに平坦な透明ガラスを重ね、その上 30cm の位置から 200W 高圧水銀灯で 30 秒間露光して基板を作製した。露光後、基板を水中に 5 秒間浸漬した後引き上げ、ゴム板でスクイズしたところ露光部分に水がきれいに付着していた。同じ試料を同様に露光後、市販の Bayer 社製ポリエチレンオキシチオフェンの水性導電ポリマーからなるインクを使って、インクジェット法によって、線状の露光部分に沿って 30 μ m のインク流体の液滴を 30 μ m 間隔に印字した。インクジェットで印字した導電性の長さ 10mm の 10 本の線をそれぞれ顕微鏡を使いながら注意深く、テスターを用いてチェックしたところ、すべて 10 Ω 以下の導電性状態となっていた。また、導電線の隣同士はインク液の広がりに対する隔壁効果によって導通状態にないことも確認した。

【0097】【実施例 2】厚さ 200 μ m のポリイミド（無水ピロメリット酸・m-フェニレンジアミン共重合物）フィルム（商品名；カプトン、東レ・デュボン社製）を真空蒸着装置内にセットし、二酸化チタンを熱応答性金属酸化物とした原板を作製した。すなわち、上記ポリイミド支持体をスパッタリング装置内にセットし、全圧 0.15 Pa で酸素分圧 70% の条件下でチタン金属片を加熱して二酸化チタン薄膜を蒸着形成した。この薄膜の結晶成分は、X 線解析法によれば、無定型、アナターゼ、ルチルの各結晶の構成比が 1.5/6.5/2 であった。また、二酸化チタンの厚さは 90nm であった。これを 0.1 質量% の n-オクタデシルトリクロロシランのトルエン溶液中に 1 分間浸漬した。この基板を 2 枚用意し、波長 830nm の赤外光を発する IR レーザー（ビーム径 45 μ m）にて直線を形成するように露光した。こうして 1 枚を水中に 5 秒間漬けた後引き上げてゴム板でスクイズすると、レーザービームが当たった部分に水が付着し、露光されなかった部分には水の付着

はなかった。残りの 1 枚は、レーザー露光した部分に 30 μ m で飛翔する Bayer 製ポリエチレンジオキシチオフェンの水性導電ポリマーからなるインクをインクジェット法で 30 μ m おきに印字した。インクジェットで印字した導電化部分の長さ 2mm の 10 本の線をそれぞれ顕微鏡を使いながら注意深くテスターで電気抵抗をチェックしたところ、すべて 10 Ω 以下の導電性状態になっていた。また、導電線の隣同士がインク液の広がりを防止する隔壁効果によって導通していないことも確認した。

【0098】【実施例 3】実施例 1 とまったく同様に線状処理した石英ガラスを、チタンイソプロポキシド 125ml を 0.1M 硝酸水溶液 750ml 中に滴下して加水分解した後、80℃ で 2 時間攪拌後、5 質量% のポリビニルアルコールの水溶液 50ml を加えてさらに 5 時間攪拌を続けて、室温に戻した液中に 1 分間浸漬した。引き上げた後、冷風乾燥し、さらに 250℃ のオーブン中で処理した。これを原板として実施例 2 とまったく同様に n-オクタデシルトリクロロシランの処理、レーザー露光、インクジェット処理を行った。露光部のインクジェット処理された部分の導電性、及びインク付着にない部分が導通していないことも実施例 2 とまったく同じ結果が得られた。

【0099】【実施例 4】石英ガラス板を真空蒸着装置中にセットして全圧 0.01 Pa の真空中で亜鉛を 100nm（1000オングストローム）の厚みに蒸着した。これを空气中 600℃ で 2 時間酸化処理してガラス板の片面に酸化亜鉛の薄膜を形成させた。この酸化亜鉛薄膜付き原板を用いて、実施例 1 とまったく同様に高圧水銀灯照射、インクジェット処理を行った。露光部のインクジェット処理された部分の導電性、及びインク付着にない部分が導通していないことも実施例 1 とまったく同じ結果が得られた。

【0100】【実施例 5】実施例 1 に記載の方法において、インクジェット装置として 3 連の噴射ノズルを備えたものとし、インク流体として 2 規定硝酸銀水溶液と、酒石酸カリウムナトリウム 346g/L と水酸化ナトリウム 100g/L からなるフェーリング溶液-A と、硫酸銅五水塩 69.2g/L からなるフェーリング溶液-B との 3 種類とし、3 液が基板上の同一領域に続けて噴射されるようにして基板上に還元作用で生じた銀薄膜が形成されるようにした。その他は、実施例 1 と同じ操作によって線状の露光部分に沿って 30 μ m の間隔で長さ 10mm の 10 本の銀線を形成させ、その銀線をそれぞれ顕微鏡を使いながら注意深く、テスターを用いてチェックしたところ、すべて 10 Ω 以下の導電性状態となっていた。また、導電線の隣同士はインク液の広がりに対する隔壁効果によって導通状態にないことも確認した。

【0101】以上のことから、光触媒性又は熱応答性の表面を有する原板、たとえば TiO_2 層を担持した原板

表面に露光(又は熱)によって親水性に変化させたパターン状親水性領域を持たせて、これを基板とすれば、親水化された領域にインクジェット法により水性インクを吐出すると露光パターンに沿った高精細画像が形成されることが示された。実施例で確認した高精細でしっかりとした導電性パターンをソース電極、ドレイン電極に分割し、その上から図-3に示したような構造として高分子液晶、次いでポリビニルピロリドン(PVP)をスピンコーターで塗布し、その上から実施例で使用した水性導電インクをインクジェット方式でゲート電極をつければ

【0102】

【発明の効果】本発明の活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する材料を表面に有する原板にパターン状又は逆パターン状の活性光照射又は熱印加を行って、所定の流動体に対して親和性のある微小領域が非親和性領域に囲まれた極性分布パターンを形成させた基板は、親和性領域に該流動体を受容させて像状薄膜を形成させることができ、フォトリソグラフィを用いることなく簡易な操作で半導体素子などの微細素子の像状薄膜を提供

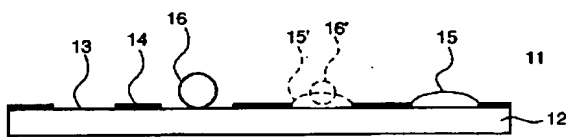
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のマイクロファブリケーション用原板に活性光の照射と親水性インク流体の吐出を行なった状態を示す説明図である。

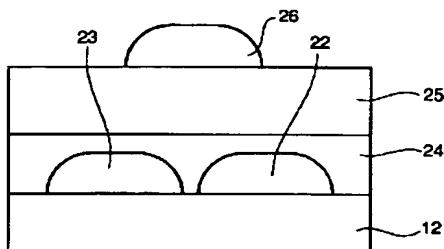
【図2】フォトリソグラフィ手段を利用した公知のTFTの形成方法の説明図である。

【図3】フォトリソグラフィによらない本発明のパターン形成方法の説明図である。

【図1】



【図3】

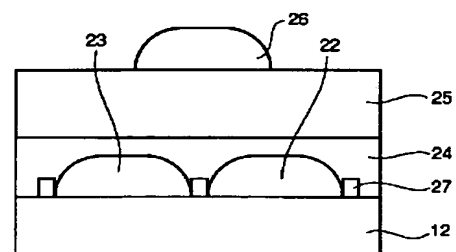


【図4】インクジェット方式のパターン形成装置の一態様を示す概略図である。

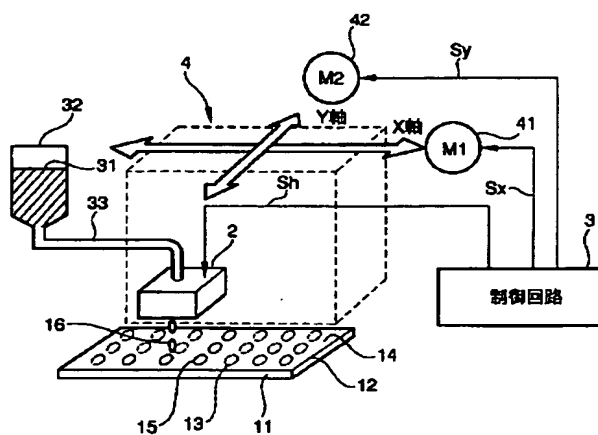
【符号の説明】

- | | |
|------|-----------------|
| 1 1 | 基板 |
| 1 2 | 原板 |
| 1 3 | 照射領域 |
| 1 4 | 非照射領域 |
| 1 5 | 液膜 |
| 1 5' | 形成過程の液膜 |
| 1 6 | 液滴 |
| 1 6' | 崩壊過程の液滴 |
| 2 | インクジェット式液滴吐出ヘッド |
| 2 1 | T F T |
| 2 2 | ドレイン電極 |
| 2 3 | ソース電極 |
| 2 4 | 半導体層 |
| 2 5 | 絶縁層 |
| 2 6 | ゲート電極 |
| 2 7 | 隔壁 |
| 3 | 制御手段 |
| 3 1 | インク流体 |
| 3 2 | インク流体貯留槽 |
| 3 3 | パイプ |
| 4 | 駆動手段 |
| 4 1 | M 1 モータ |
| 4 2 | M 2 モータ |
| S h | 制御信号 |
| S x | 駆動信号 |
| S y | 駆動信号 |

【図2】



【図 4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA24 FA10 FB01 HA42
 4M104 AA10 BB08 BB36 CC01 CC05
 DD51 EE03 GG09
 5F033 GG00 GG04 HH00 HH14 HH36
 PP26 QQ00 QQ53 QQ54 QQ58
 QQ60 QQ62 QQ73 QQ74 QQ82
 QQ83 RR03 RR21 RR23 RR24
 SS08 SS10 SS11 SS21 SS22
 SS27 SS30 VV06 VV15 XX00
 5F110 AA16 BB01 CC05 DD03 DD12
 EE41 FF21 GG41 HK01 HK31

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.